

# Aqueous coating compositions containing polyester containing carboxyl groups

Patent Number:  US4172822

Publication date: 1979-10-30

Inventor(s): PATZSCHKE HANS-PETER (DE)

Applicant(s):: HERBERTS KURT DR & CO (DE)

Requested Patent:  DE2824418

Application Number: US19780912058 19780602

Priority Number(s): AT19770003983 19770606

IPC Classification: C08L67/02

EC Classification: C08G18/08B6C, C08G18/42F, C08G63/123, C08G63/20, C08G63/46, C09D167/00, C09D175/06

Equivalents:  AT352842B, AT398377,  BE867738, BR7803607,  CH640546,  ES470492,  
 FR2393822,  GB1603049,  IT1158743, JP1027090B, JP1552302C,  
 JP54003195, MX148321,  NL186392C,  NL7806109, PL207384,  
 SE427664, SE7806526,  US4220568

## Abstract

A carboxyl-group-containing polyester having an acid number of from 30 to 150, a hydroxyl number of from 20 to 150 and a Patton alkyd constant of from 0.9 to 1.2 which contain in co-condensed form (A) SATURATED ALCOHOLS SELECTED FROM THE GROUP CONSISTING OF DIHYDRIC ALIPHATIC, POLYHYDRIC ALIPHATIC, DIHYDRIC CYCLOALIPHATIC, AND POLYHYDRIC CYCLOALIPHATIC ALCOHOLS, (B) DICARBOXYLIC ACIDS SELECTED FROM THE GROUP CONSISTING OF ALIPHATIC, AROMATIC AND CYCLOALIPHATIC DICARBOXYLIC ACIDS, (C) CYCLIC CARBOXYLIC ACIDS SELECTED FROM THE GROUP CONSISTING OF TRIBASIC AND POLYBASIC CYCLIC CARBOXYLIC, CHARACTERIZED IN THAT OF THE CO-CONDENSED COMPOUNDS (C), WHICH ARE ONLY ATTACHED TO THE POLYESTER THROUGH A CARBOXYL GROUP, AT LEAST ONE OTHER CARBOXYL GROUP IS CONDENSED WITH A COMPOUND SELECTED FROM THE GROUP CONSISTING OF ALIPHATIC MONOALCOHOLS HAVING FROM 3 TO 20 CARBON ATOMS, CYCLOALIPHATIC MONOALCOHOLS HAVING FROM 3 TO 20 CARBON ATOMS AND SECONDARY AMINES CONTAINING FROM 6 TO 36 CARBON ATOMS, A PROCESS FOR ITS PREPARATION, AND AN AQUEOUS COATING COMPOSITION CONTAINING IT.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Patentschrift  
⑯ DE 2824418 C2

⑯ Int. Cl. 5:  
**C08G 63/20**  
C 09 D 167/00

ETL

DE 2824418 C2

⑯ Aktenzeichen: P 28 24 418.0-44  
⑯ Anmeldetag: 3. 6. 78  
⑯ Offenlegungstag: 21. 12. 78  
⑯ Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 9. 8. 90

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯  
06.06.77 AT A3983-77

⑯ Patentinhaber:  
Herberts GmbH, 5600 Wuppertal, DE

⑯ Vertreter:  
Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C., Dipl.-Ing.,  
Pat.-Anwälte, 4000 Düsseldorf

⑯ Erfinder:  
Patzschke, Hans-Peter, Dr., 5600 Wuppertal, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS 9 43 715  
DE-AS 16 45 130  
DE-AS 12 42 779  
US 35 11 797

Carboxylgruppenhaltige Polyester, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung für wässrige  
Überzugsmittel

DE 2824418 C2

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen carboxylgruppenhaltigen Polyester mit einer Säurezahl von 30 bis 150, einer Hydroxylzahl von 20 bis 150 und einer Partonischen Alkydkonstante von 0,9 bis 1,2 ein Verfahren zur Herstellung dieser Polyester sowie deren Verwendung für wäßrige Überzugsmittel.

Der Einsatz von Kunstharzen, die mit Wasser verträglich sind, ist für die Lacktechnik von hoher Bedeutung, weil durch Verringerung des Gehaltes an organischen Lösungsmitteln der Umweltschutzbedingungen eingegangen und die Feuer- und Explosionsgefahr herabgesetzt wird. So werden in der DE-PS 9 43 715 Kombinationen von OH- und COOH-gruppenhaltigen Alkydharzen mit niedermolekularen harten Phenoldehyd-Kondensationsprodukten beschrieben, deren geringe Stabilität später zum Einsatz von Phenoxiresolcarbonsäuren (DE-AS 11 13 775, Spalte 1, Zeilen 26 bis 36) geführt hat. Nach der DE-AS 12 42 779 (Spalte 1, Zeilen 20 bis 24) werden aus einem Gemisch von freiem Trimellithsäure-Polyester und Aminoplastharzen oder Polyester und Phenoplastharz schlechtere Eigenschaften erzielt als aus den reinen Polyestern ohne Verzweigungsmittelzusatz. Die gesteigerten Anforderungen an die Stabilität durch das Elektrophores-Verfahren führte zu Bemühungen, die Härtefestigkeit durch Präkondensation zwischen Trimellithsäure-Harz und Verzweigungsmittel zu erhöhen (DE-AS 15 19 068, DE-AS 15 70 409). Die hierbei verwendeten Alkydharze sind mit ungesättigten oder gesättigten Fettsäuren modifiziert. In der DE-AS 16 45 130 werden schwachende wasserlösliche Trimellithsäurealkyde unter Verwendung von Alkylketten von Polyalkoholen mit mindestens einem nicht verätherten Hydroxylrest und bis zu 10 Gew.-% Vorauffettsäuren beschrieben. Eine Überprüfung der in den oben genannten Patentschriften genannten Bindungsstellen zeigt bei langer Anwendung in einem Elektrophoresbecken Oberflächenstörungen und Veränderungen des elektrischen Verhaltens, die durch Oxydations- und Hydrolyseserscheinungen zu erklären sind. Aus den US-PS 35 11 797 sind Trimellithsäure-Alkydharze mit geringem Anteil an Fetalketten bekannt, die für Polist-Eraktionen verwendet werden. Um die Polist-Wirkung zu erzielen, wird ein hoher Schmelzpunkt von 65 bis 130°C, vorzugsweise 80 bis 110°C gewünscht. Es wird erreicht durch eine höhere Säurezahl von 105 bis 250 und einem geringen Anteil an Fetalkohlol im Verhältnis zur Tricarbonsäure. Aus den angeführten Beispielen errechnen sich Alkydkonstanten von  $K = 0,73$  bis 0,9, was mit der hohen Säurezahl zusammenhängt und OH-Zahlen von 3 bis 90. Derartige Harze sind jedoch für den Korrosionsschutz ungeeignet. Die hohe Säurezahl bewirkt zwar eine gute Wasserfestigkeit, jedoch ist die Korrosionsschutzwirkung destruktiver Harze außerordentlich schlecht. In der US-PS 30 53 733 werden Glycole, Tricarbonsäuren und Monoalkohole gemeinsam zu Alkydharzen verknüpft, die als elektrophoretisch abscheidbare Harze ungeeignet sind, weil sie aufgrund der gegebenen Mol-Verhältnisse entweder durch den zu hohen Monoalkoholüberschul zu niedrigmolekular werden, oder einen zu hohen Alkoholüberschul besitzen, um ohne Geliergefahr synthetisiert werden zu können.

Die Erfinder der vorliegenden Anmeldung haben zumindest gefunden, daß die Alterungsbeständigkeit stark verschlechtert wird durch unhydroisierte Fettsäuren oder Polycarbonsäuren wie Phenolsäure, Tetrahydrophthalsäure oder Trimellithsäure, die durch ihre Aktivität als Halbester sehr häufig an das Kettengerüst angeknüpft sind und die nach der Hydrolyse wasserlöslich sind. Es wurde überraschenderweise gefunden, daß diese Nachteile weitgehend dadurch vermieden werden können, wenn man die nachfolgend definierten Polyester verwendet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demgemäß die in den Patentsprüchen definierten Polyester, das Verfahren zur Herstellung dieser Polyester und die wäßrigen Überzugsmittel, die diese Polyester enthalten.

Da alle Alkydharze verseifungsbeständige Estergruppen enthalten, ist es überraschend, aus einer Kombination von mit Monoalkoholen modifiziertem Polyester sowie blockiertem Polyisocyanaten und/oder Formischyd-Kondensationsharzen als Verzweigungsmittel und gegebenenfalls OH-gruppenhaltigen Modifizierungsmitteln einen stabilen hochwertigen Embremfack zu erhalten, wenn vorzugsweise eine strenge Auswahl bezüglich der Einzelkomponenten und der Mengenverhältnisse getroffen und ein spezielles Herstellungsverfahren eingehalten werden. Der Einsatz von spezieller Dicarbonsäuren ermöglicht dabei den Aufbau eines hydrolyseschichteren Kettengerüstes und die Abschaltung der gegebenen Säurezahlen und Hydroxylzahlen mit den gewünschten mittleren Molekulargewichten, wobei für den Polyester Molekulargewichte von etwa 1000 bis 8000, speziell 3000 bis 6000 bevorzugt sind.

Der erfundungsgemäße carboxylgruppenhaltige Polyester mit einer Säurezahl von 30 bis 150, einer Hydroxylzahl von 20 bis 150 und einer Partonischen Alkydkonstante von 0,9 bis 1,2 ist erhältlich durch Umsetzung von

- zwei- und/oder mehrwertigen aliphatischen und/oder cycloaliphatischen gesättigten Alkoholen
- aliphatischen aromatischen und/oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren und
- 0 bis 50 Mol-% von drei- und/oder mehrbasischen cyclischen Carbonsäuren, zu einem OH-gruppenhaltigen Polyester und dessen weitere Umsetzung mit 50 bis 110 Mol-% der drei- oder mehrbasischen cyclischen Carbonsäuren mit einem Monoalkohol und/oder einem sekundären Amin oder dessen weitere Umsetzung mit 50 bis 100 Mol-% eines Vorkondensates aus drei- oder mehrbasischen cyclischen Carbonsäuren und einem Monoalkohol und/oder einem sekundären Amin, so daß mindestens eine Carboxylgruppe jedoch nicht alle Carboxylgruppen des gleichen Säuremoleküls mit aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Monoalkoholen mit 3 bis 20 C-Atomen und/oder sekundären Aminen mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen teilkondensiert sind.

Der wesentliche Kern der Erfindung liegt darin, daß bei Verwendung von mehr als zweibasischen aromatischen Carbonsäuren, die über nur eine Carboxylgruppe in den Polyester einkondensiert sind, mindestens eine der freien Carboxylgruppen, und zwar vorzugsweise mindestens eine derjenigen Carboxylgruppen, die zu einer der anderen Carboxylgruppen dieser Säure in Orientierung steht, mit einem aliphatischen und/oder

cycloaliphatischen Monoalkohol mit 3 bis 20, vorzugsweise 6 bis 18, besonders bevorzugt 8 bis 13 Kohlenstoffatomen teilverestert ist.

Die Polyester enthalten vorzugsweise 0,3 bis 3,0, besonders bevorzugt 0,5 bis 2,5 Milliäquivalente aliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren pro Gramm Harz einkondensiert.

Die Herstellung der Polyester gemäß der Erfindung erfolgt in an sich bekannter Weise durch Umsetzung der Ausgangsstoffe, wobei zur Vermeidung von Trübungen oder Gelbildungen stufenweise zweckmäßig wie folgt gearbeitet wird:

1. Die Veresterung von bevorzugt aromatischen und cycloaliphatischen Dicarbonsäuren, die kein intramolekulares Anhydrid bilden können, mit bevorzugt Dialkoholen, die entweder sekundäre OH-Gruppen oder durch  $\beta$ -Substitution sterisch behinderte primäre OH-Gruppen enthalten, wobei durch Alkoholüberschuss ein OH-gruppenhaltiger Polyester entsteht. Als Dicarbonsäuren finden Verwendung: Isophthalsäure und Terephthalsäure, 1,3- und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure oder alkylsubstituierte Dicarbonsäure wie Butyli-isophthalsäure. Besonders bevorzugt wird Isophthalsäure. Zum Erzielen von Verzweigungen kann ein Teil der Dicarbonsäuren durch eine entsprechende Menge Tricarbonsäure wie Trimellitsäureanhydrid in das Harzmolekül über alle Carboxylgruppen einkondensiert werden. Andererseits können auch Dimethylester wie Terephthalsäuredimethylester oder 1,4-Cyclohexandimethylester durch Umesterung eventuell in Gegenwart von Umesterungskatalysatoren in den Polyester eingeführt werden.

Als Dialkohole werden z. B. eingesetzt Neopentylglykol, Hydroxipivalinsäureneopentylglykolester, Hexandiol-2,5, 1,4-Bis-(hydroximethyl)-cyclohexan, 1,1-Isopropyliden-bis-(*p*-phenoxy)-2-propanol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3. Als Dialkohol kann auch der Glycidylester von  $\alpha$ -verzweigten Fettsäuren, wie Versaticsäure verwendet werden, weil die Fettsäure hydrolysestabil in den Molekülverband eingebaut ist. In Spezialfällen ist auch der Einsatz von Epoxiharzen möglich, deren Epoxigruppen mit ungesättigten Fettsäuren oder vorzugsweise Benzoesäure oder entsprechenden Monoalkoholen umgesetzt worden sind. Ein anteilweiser Einsatz von Polyolen mit mehr als zwei OH-Gruppen wie Trimethylolpropan oder Pentaerythrit ist zum Einstellen geeigneter OH-Zahlen und Viskositäten möglich. Das gleiche gilt für eine geringfügige Modifizierung zur Elastifizierung mit langketigen Dialkoholen wie Hexandiol-1,6 oder von aliphatischen Dicarbonsäuren wie Adipinsäure oder dimere Fettsäure. Die Veresterung dieses Vorkondensats wird in bekannter Weise azeotrop oder in der Schmelze bei erhöhten Temperaturen (über 190°C) vorgenommen und liefert ein klares Produkt mit einer Säurezahl von 0 bis 50, besonders 5 bis 25 und einer Viskosität von 200 bis 3000 mPas bei 25°C gemessen in 75%iger Butylglykol-Lösung.

2. Um die Löslichkeit im wäßrigen alkalischen Medium zu ermöglichen, müssen in den OH-haltigen Polyestern zusätzlich Carboxylgruppen eingeführt werden. Dazu erfolgt eine Umsetzung bei Temperaturen unter 190°C mit einer aromatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäure, die durch Defunktionalisierung mit einer langketigen, aliphatischen hydrophoben Monoalkohol und/oder einem sekundären Amin aus einer Polycarbonsäure mit mehr als zwei Carboxylgruppen wie Trimesinsäure, Hemimellitsäure, Prehnitsäure, Mellophansäure, Benzolpentacarbonsäure usw. entstanden ist. Besonders einfach gestaltet sich das Verfahren bei Einsatz von anhydridhaltigen Verbindungen wie Trimellitsäureanhydrid, Pyromellitsäureanhydrid oder entsprechenden hydrierten Ringsystemen, sowie Cyclopentantetracarbonsäureanhydrid oder Pyrazintetracarbonsäureanhydrid. Die Polycarbonsäuren werden im Zweitopfverfahren stöchiometrisch mit soviel Monoalkohol und/oder sekundärem Amin umgesetzt, daß eine Dicarbonsäure erhalten bleibt, die anschließend zu dem OH-gruppenhaltigen Polyester bei Temperaturen von etwa 150 bis 190°C zugegeben wird.

In der Praxis hat sich die Herstellung geeigneter carboxylgruppenhaltiger Halbester oder Halbamide in Gegenwart des OH-gruppenhaltigen Polyesters als Eintopfverfahren durch Zugabe von etwa stöchiometrischen Mengen Monoalkohol und/oder sekundärem Amin und Trimellitsäureanhydrid in der angegebenen Reihenfolge bewährt. Als Monoalkohol können eingesetzt werden gradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, primäre, sekundäre oder tertiäre, besonders bevorzugt primäre und/oder sekundäre Alkohole. Es können auch Gemische, insbesondere isomere Gemische dieser Alkohole eingesetzt werden. Bevorzugt sind aliphatische C<sub>6</sub> bis C<sub>18</sub>-Monoalkohole sowie Benzylalkohol und seine Alkylsubstitutionsprodukte. Besonders bevorzugt werden verzweigte C<sub>8</sub> bis C<sub>13</sub>-Iso-Monoalkohole. Besonders hydrolysestabile Halbester werden durch Verwendung von  $\alpha$ -verzweigten Monoalkoholen oder sekundären Monoalkoholen wie Cyclohexanol oder sekundär Methyl-Octylalkohol erhalten. Als sekundäre Amine können verwendet werden solche mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 24 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind Di-(isobutyl)amin, Di-(2-äthylhexyl)amin, N-Butyl-cyclohexylamin.

Die Molverhältnisse der Gesamtrezeptur werden so gewählt, daß bei der gewünschten Säurezahl von 30 bis 150, zweckmäßig 35 bis 100, bevorzugt 40 bis 60, eine für den jeweiligen Anwendungszweck geeignete Viskosität erreicht wird. Sie beträgt etwa 200 bis 3000, zweckmäßig 250 bis 2000 mPas, bevorzugt 300 bis 1500 mPas, 50%ig in Butylglykol gemessen bei 25°C. Die Patton'sche Alkydkonstante (K = Gesamtzahl) geteilt durch die Zahl der Säureäquivalente) bewegt sich dabei etwa zwischen 0,9 und 1,2, zweckmäßig von 0,93 bis 1,05, bevorzugt zwischen 0,94 und 1,0. Der gewählte Alkoholüberschuss ergibt im fertigen Harz eine Hydroxylzahl von 20 bis 150, bevorzugt von 30 bis 90. Durch den Aufbau dieses Harzes wird gewährleistet, daß die durch Hydrolyse entstehenden ersten Spaltprodukte — Monoalkohol oder Trimellitsäure-Monoester — ohne Störungen elektrophoretisch mit dem Film abgeschieden werden.

Die erfundungsgemäßen carboxylgruppenhaltigen Polyester können zur Herstellung von Überzugsmitteln zusammen mit Vernetzungsharzen und Modifizierungsmitteln verwendet werden. Im folgenden werden die hierzu benötigten Vernetzungsharze und Modifizierungsmittel und deren Herstellung beschrieben:

Unter verätherten Formaldehyd-Vernetzungsharzen werden verstanden Aminoplaste, Phenoplaste oder (Meth)acrylamid-Copolymerisate, deren Methylolgruppen mit niederen Alkoholen veräthert sein können. Durch die Gruppierungen werden die Harze zwar wasserdispergierbar, aber nicht wasserlöslich, so daß im allgemeinen keine klaren Lösungen beim Verdünnen mit Wasser entstehen. Die Herstellung von geeigneten Vernetzungsharzen soll für die EC-Beschichtungen frei von Fremdelektrolyten wie anorganischen oder organischen Salzen sein, wie sie als Katalysatoren oder Emulgatoren verwendet werden. Sie reagieren bei Wärmeeinwirkung entweder untereinander durch Kondensation oder durch Reaktion mit den im Harzverband noch vorhandenen reaktiven Gruppen wie OH oder COOH-Gruppen des Polyesters. Als Aminoplaste sind bekannt verätherte Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsharze, Melamin-Formaldehyd-Kondensationsharze. Geeignete Beispiele sind die Handelsprodukte der American Cyanamid Company, z. B. Cymel 300, Cymel 301, Cymel XM-1116 oder Cymel XM 1125 oder der Monsanto z. B. Resimene 745 oder 735.

Das Mischpolymere wird aus folgenden Monomeren hergestellt:

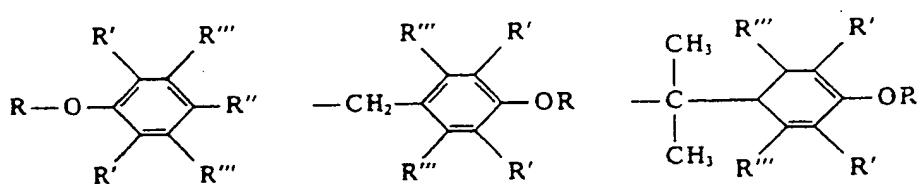
10 bis 50 Gew.-% N-Methyoläther der (Meth)acrylamide  
 0 bis 20 Gew.-%  $\alpha,\beta$ -ungesättigte (Meth)acrylsäureester mit wenigstens einer Hydroxylgruppe, wie z. B. Hydroxipropyl(meth)acrylat oder 1,4-Butandiol-monoacrylat  
 40 bis 80 Gew.-% ein oder mehr ungesättigte Monomere, die keine weiteren reaktiven Gruppen enthalten, wie z. B. Styrol, Vinyltoluol oder (Meth)acrylsäureester.

20 Die Lösungspolymerisation erfolgt bei einem Festkörper von 70 bis 90 Gew.-% unter Zusatz radikalischer Initiatoren. Die eingesetzten Lösungsmittel sind völlig oder teilweise mit Wasser mischbar und gestatten nach der Neutralisation eine störungsfreie weitere Verdünnung mit Wasser. Bevorzugt sind niedrige Monoalkylglykoläther, wie Äthylglykol oder Butylglykol. Alkohole wie n- oder sekundär Butanol, Isopropanol allein oder zusammen mit einem Ätheralkohol oder Diacetonalkohol können ebenfalls verwendet werden.

25 Der Einbau von N-Methyoläther kann auch durch polymeranaloge Umsetzung von einpolymerisiertem (Meth)acrylamid mit Formaldehyd und Monoalkoholen, derjenige von OH-Gruppen durch Umsetzung von einpolymerisierter (Meth)-acrylsäure mit Monoepoxiden erfolgen. Die Auswahl der einzelnen Komponenten erfolgt im allgemeinen nach der Verseifungsbeständigkeit und dem Härte- bzw. Weichheitsgrad, der mit dem entsprechenden Produkt erzielt werden soll.

30 Geeignete wärmereaktive Phenolharze sind handelsübliche Aryl-, Alkyl- oder Aryl-Alkyl-Phenolharze vom Resol-Typ, die einen erheblichen Anteil an Methylolgruppen bzw. Methyoläthergruppen enthalten.

Die Phenolharze können sehr niedrigmolekular sein, wie Methylolphenoläther der Formel



R = Alkyl oder Alkenyl, gegebenenfalls halogeniert, vorzugsweise chloriert  
 R' = H, —CH<sub>2</sub>OH  
 R'' = —CH<sub>2</sub>OH  
 R''' = H oder Alkyl

50 Die Alkyl- oder Alkenyl-Gruppen enthalten 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome. Phenolharze können auch durch Kondensation von ein- und/oder mehrkernigen Phenolen mit Formaldehyd oder Formaldehyd liefernden Verbindungen wie Paraformaldehyd hergestellt werden. Besonders gut eignen sich Resole aus Bisphenol A, eventuell unter Zusatz von geringen Mengen Alkylphenol, insbesondere wenn pro phenolische OH-Gruppe etwa 1 bis 2 Moleküle Formaldehyd angelagert worden sind. Die Methylolgruppen können teilweise veräthert sein mit Methanol, Propanol, Butanol usw. Es können sowohl wasserunlösliche wie auch carboxylgruppenhaltige Phenolharze verwendet werden; jedoch wird der Einsatz wasserunlöslicher Phenolresole bevorzugt. Die Herstellung geeigneter Phenolharze ist bekannt und wird hier nicht beansprucht. Das Harz wird gelöst in möglichst wenig stark hydrophilen Lösungsmitteln wie Methylglykol, Äthylglykol, Isopropanol oder sekundär Butanol usw.

55 Wenn gemäß der Erfindung blockierte Polyisocyanate als Vernetzungsmittel eingesetzt werden, werden diese in das Basisharz einemulgiert. Die blockierten Polyisocyanate sollen in der wässrigen Phase lagerstabil sein und bei Wärmeeinwirkung nach Abspalten der Schutzgruppe mit den im Harzverband noch vorhandenen reaktiven Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen vernetzen. Blockierte Polyisocyanate werden durch Umsetzen stöchiometrischer Mengen Polyisocyanat und monofunktioneller Verbindungen mit aktivem Wasserstoff erhalten. Als Blockierungsmittel sind geeignet Phenole, Kresole, Lactame, Oxime, Acetessigester, Thiophenole, Phthalimid, Imidazol, Acetylaceton, Malonester, Alkohole usw. Im blockierten Isocyanat sollen keine freien Isocyanatgruppen mehr vorhanden sein. Die Reaktionskomponenten sowie gegebenenfalls Katalysatoren werden vorzugsweise bei Temperaturen von etwa 50 bis 80°C gemischt, eventuell in Gegenwart von inerten Lösungsmitteln, und durch Kühlung wird verhindert, daß die Reaktionstemperatur über etwa 100 bis 120°C ansteigt. Werden

Schutzgruppen verwenden, die nur bei höheren Temperaturen abspalten und schwerflüchtig sind, wie höhere Alkohole, so verbleiben diese Komponenten zum großen Teil als Weichmacher im Film. Es wird Caprolactam, Phenol oder Kresol und Methyl-äthyl-ketoxim als Blockierungsmittel bevorzugt.

Als Polyisocyanate eignen sich alle in der Polyurethancchemie verwendeten Polyisocyanate auf Basis aromatischer, aliphatischer oder cycloaliphatischer Grundkörper mit mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül. Typische Beispiele sind die Isomeren bzw. Isomergemische von Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Dibenyldiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Diphenyl-dimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat sowie ihre Hydrierungsprodukte wie 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat. Weitere Beispiele sind Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan und 1-Isocyanato-methyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethylcyclohexan. Es können auch Triisocyanate wie 1-Methylbenzol-2,4,5-triisocyanat, Biphenyl-1,4,4'-triisocyanat und Triphenylmethantriisocyanat allein oder in Kombination mit den vorgenannten Diisocyanaten verwendet werden. Es können auch die durch Dimerisation oder Trimerisation entstandenen höhermolekularen Polyisocyanate oder NCO-Addukte, die durch geeignete Umsetzung von Diisocyanaten mit Wasser oder niedrigmolekularen Glykolen oder Polyolen wie Äthenglykol, Propandiol, Trimethylolpropan, Glycerin usw. oder höhermolekulare di- und höherfunktionelle, Hydroxylgruppen aufweisende Polyäther, Polyester, Polymide, Polylactone, Butadienöldiole usw. unter Ausschluß von Feuchtigkeit entstehen und noch freie Isocyanatgruppen enthalten, verwendet werden. Zur Steuerung der anwendungstechnischen Eigenschaften kann die vorhandene Zahl an Isocyanatgruppen durch Umsetzung mit gesättigten oder ungesättigten Monoalkoholen oder entsprechenden sekundären Aminen verschiedener Kettenlänge reduziert werden.

Die Auswahl des Blockierungsmittels muß so getroffen werden, daß die entstehenden blockierten Isocyanate in wässriger Lösung bei etwa neutralem bis schwach basischem pH-Wert stabil sind und bei geeigneten Einbrenntemperaturen von etwa 160 bis 210°C wieder zurückspalten. Durch Zumischen geeigneter Katalysatoren in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 2 Gew.-% bezogen auf Harzfestkörper kann die Einbrenntemperatur gesenkt werden. Es eignen sich hierfür organische Metallverbindungen wie Zinkoctoat, Dibutylzinndilaurat, Eisen- oder Zink-acetylacetonat. Zwischen NCO und OH-Gruppe besteht ein solches Äquivalenzverhältnis, daß auf 0,1 bis 1 blockiertes Isocyanat etwa eine freie OH-Gruppe kommt.

Das Überzugsmittel gemäß der Erfindung enthält zweckmäßig 95 bis 50, vorzugsweise mindestens etwa 60 Gew.-% carboxylgruppenhaltigen Polyester und 5 bis 35 Gew.-% der oben aufgezählten Vernetzungsmittel sowie 0 bis 25 Gew.-% der nachfolgend beschriebenen OH-Gruppen enthaltenden Modifizierungsmittel.

Zur Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften ist es manchmal erforderlich, das reaktive Vernetzungsharz mit dem carboxylgruppenhaltigen Polyester durch Einwirken von erhöhten Temperaturen zu präkondensieren. Diese Verreaktion darf jedoch nicht soweit geführt werden, daß das Bindermittel sich nicht mehr im gewünschten Ausmaß lösen läßt.

Zur Verbesserung der Fließeigenschaften beim Einbrennen, sowie der Flexibilität und Schlagfestigkeit der gehärteten Überzüge werden 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% eines hydroxylgruppenhaltigen, langkettigen Modifizierungsmittels auf Basis veresterter Polyglycidyläther und/oder ungesättigter oder gesättigter Polyester und/oder (Meth)acrylat-Copolymerisate mit einer OH-Zahl von 50 bis 650, bevorzugt 100 bis 500 und einem mittleren Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 300 bis 7000, bevorzugt 1000 bis 5000 zugesetzt. Die Harze müssen in einem solchen Molekulargewichtsbereich liegen, daß sie beim Einbrennen nicht mehr flüchtig sind, jedoch bei Wärmeeinwirkung eine verbesserte Fließfähigkeit erzielen.

Die Herstellung geeigneter Harze ist bekannt und erfolgt in üblicher Weise durch accotrope oder Schmelzkondensation der Ausgangsprodukte eventuell in Gegenwart geeigneter Katalysatoren. Ester von Polyglycidyläthern wie z. B. flüssiger Epoxiharzen werden durch Umsetzung mit soviel synthetischer gesättigter oder trocknender Monoölsäure, wie Isononansäure, Kokosvorlauffettsäure, Sojafettsäure, Tallölfettsäure, Leinölfettsäure, isomerisierte Leinölfettsäure oder Synourinfettsäure erhalten, daß alle Epoxigruppen umgesetzt sind, die OH-Gruppen jedoch unverestert bleiben. Nach einer besonderen Ausführungsform werden z. B. feste Epoxiharze mit Hydroxikarbonsäuren wie Dimethylolepropionsäure, Milchsäure oder Hydroxistearinsäure in Gegenwart von Triphenylphosphin umgesetzt. Nach einer anderen Ausführungsform werden Polyglycidyläther des Bisphenol A mit Amidoalkoholen mit einer sekundären NH-Gruppe umgesetzt, z. B. Diäthanolamin, Di-n-butanolamin, Methyläthanolamin, Diisopropanolamin oder N-Cyclohexyläthanolamin, Diisopropanolamin oder N-Cyclohexyläthanolamin. Durch vollständige Veresteitung der Ausgangskomponenten wird gewährleistet, daß die Säurezahl der Harze unter 5, bevorzugt unter 2 mg KOH/g Feststoff liegt.

Geeignete OH-gruppenhaltige Polyester werden durch Veresterung von Polyalkoholen, Monoalkoholen, Di- und Tricarbonsäure-anhydiden hergestellt, wobei durch die Wahl der Mengenverhältnisse eine Patton'sche Alkydkonstante von 1,00 bis 1,20, bevorzugt 1,03 bis 1,10 eingestellt wird. Es werden die gleichen Rohstoffe wie beim carboxylgruppenhaltigen Polyester bevorzugt mit dem Unterschied, daß zum Erzielen einer höheren Elastizität als Dicarbonsäure auf ringförmige Dicarbonsäuren verzichtet und nur langkettige, aliphatische Dicarbonsäuren wie Azotiansäure, Sebazinsäure oder dimere Fettsäure verwendet werden. Die Säurezahl dieser Polyester liegt unter 25, zweckmäßig unter 15 mg KOH/g.

Durch Zusatz von geeigneten OH-gruppenhaltigen Copolymerisaten können die Eigenschaften im Hinblick auf Umgriff, Härte und Elastizität oder Korrosionsschutz je nach Auswahl der geeigneten Monomere variiert werden. Beispiele für aliphatische Alkoholgruppen enthaltende Vinylmonomere sind Hydroxialkyl(meth)acrylsäureester wie Hydroxipropylacrylat, Butandiolmonomethacrylat, 2,2-Dihydroxipropylmethacrylat, Diäthylenglykolmonomethacrylat, N-Hydroxialkyl-(meth)-acrylsäureamide, z. B. N-(2-Hydroxiäthyl)-methacrylamid, N,N-Bis-(hydroxiäthyl)-acrylamid, N-2-Hydroxi-1,1-bis(hydroximethyl)-äthylmethacrylamid. Allylalkohol oder Polyalkoholmonoaläther, z. B. Trimethyloipropan-monoallylätther oder Pentaerythritmonoallylätther. Außer den OH-gruppenhaltigen Monomeren werden (Meth)acrylsäureester, Styrol, Vinyltoluol, Dialkylmaleinate oder

5 -fumarate, Acrylnitril usw. eingesetzt. Die OH-Gruppen können auch dadurch eingebaut werden, daß carboxylgruppenhaltige Copolymerisate mit Alkylenoxiden, z. B. Äthyleneoxid, Propyleneoxid umgesetzt werden. Es werden Copolymeren, die primäre OH-Gruppen enthalten, bevorzugt. Die Copolymerisation wird in üblicher Weise durch Erwärmen in organischen Lösungsmitteln wie sekundär Butanol, Äthylglykol oder Butylglykol durchgeführt unter Zusatz von in Monomeren löslichen radikalischen Initiatoren wie tert. Butylperoxtat, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Di-tert.-butylperoxid oder Azo-bis-isobutyronitril.

10 Aus den so erhaltenen Umsetzungsprodukten wird ein wasserverdünnbares Überzugsmittel nach den an sich üblichen Verfahren hergestellt durch Neutralisation mit Basen und Verdünnen mit destilliertem oder entionisiertem Wasser, eventuell unter Zusatz von weiteren Lösungsmitteln. Es ist dabei darauf zu achten, daß die Verdünnung auf einen niedrigeren Festkörper allmählich erfolgt, damit nicht auflösbare Koagulate oder Fällungserscheinungen vermieden werden. Die zur Neutralisation des erfundungsgemäßen Überzugsmittels geeigneten Basen sind solche, die auch gemäß dem Stand der Technik auf diesem Gebiet eingesetzt werden, z. B. Ammoniak, primäre, sekundäre oder tertiäre Alkylamine wie Diäthylamin, Triäthylamin, Morphin, ebenso wie Alkanolamine wie Diisopropanolamin, Dimethylaminoäthanol, Dimethylamino-2-methylpropanol, quaternäre 15 Ammoniumhydroxide oder eventuell auch geringe Mengen Alkylenpolyamine wie Äthylendiamin oder Diäthylentriamin. Die Auswahl des Amin-Neutralisationsmittels beeinflußt die Stabilität der wäßrigen Dispersion und muß dementsprechend geprüft werden. Flüchtige Stickstoffbasen werden bevorzugt, doch können auch nichtflüchtige Basen wie Lithium, Natrium und Kalium als Hydroxide oder als Carbonate als Salzbildner verwendet werden. Die obere Grenze der zugesetzten Aminmenge ergibt sich aus dem 100%igen Neutralisationsgrad der vorhandenen Carboxylgruppen. Die untere Grenze ist durch die Stabilität der hergestellten Lösung und durch 20 das Eindispersiervermögen des Nachfüllkonzentrates gegeben. Vorzugsweise wird die Base in stöchiometrischem Unterschub verwendet, berechnet auf die Carboxylfunktion des Reaktionsproduktes, da bei zu hohen Aminmengen das Amin nur eine Lösungsmittelwirkung hat und zu Oberflächenstörungen führt. Der Neutralisationsgrad liegt erfahrungsgemäß zwischen 40 und 100%. Der pH-Wert des neutralisierten Überzugsmittels soll 25 etwa 6,5 bis 9,0 betragen.

30 Zur Unterstützung der Wasserverdünnbarkeit, zur Verlaufsförderung und zur leichteren Handhabbarkeit der konzentrierten Harze können die erfundungsgemäßen Überzugsmittel Lösungsmittel enthalten, die schon entweder bei der Polymerisation des Acrylcopolymers oder beim Lösen des Polyesters zugegeben oder bei der Herstellung des Lackes noch nachträglich mit eingebaut werden. Die obere Grenze für organische Lösungsmittel liegt bei etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise etwa 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des wäßrigen Überzugsmittels. Aus Gründen des Umweltschutzes ist die Verwendung von möglichst wenig organischen Lösungsmitteln anzustreben. Zur Senkung der Viskosität werden mit Wasser unbegrenzt mischbare Lösungsmittel verwendet wie Methanol, Isopropanol oder die Halbäther von Glykolen wie Äthylenglykolmonobutyläther oder auch Ketoalkohole wie Diacetonalkohol.

35 Die sauren Konzentrate mit einem Festkörper von 85 bis 60 Gew.-% können in üblicher Weise mit Kugelmühle, Dreimalze oder Sandmühle pigmentiert werden, und sind nach Verdünnen auf Verarbeitungskonsistenz nach allen üblichen Auftragsverfahren wie Aufstreichen, Aufwalzen, Spritzen, Tauchen, Elektrotauchen verarbeitbar. Zur Pigmentierung der Bindemittel können alle üblichen Pigmente, Füllstoffe und Lackhilfsmittel verwendet werden, solange sie mit Wasser keine störende Reaktion eingehen, keine wasserlöslichen Fremdionen einschleppen und beim Altern nicht ausfallen. Das Pigment-Bindemittel-Verhältnis ist abhängig von der Viskosität des Bindemittels und liegt für die Elektrotauchlackierung im allgemeinen zwischen 0,10 zu 1 und 0,7 zu 1. Beim Anreiben in Gegenwart der Vernetzungsharze kann durch die Wärmeerhöhung schon eine unkontrollierte Präkondensation ablaufen. Es ist deshalb zweckmäßig, daß man einen Teil des Polyesters mit Pigmenten, Füllstoffen, Korrosionsschutzinhibitoren anreibt und dann mit dem Rest des Polyesters, der OH-gruppenhaltigen Komponente und dem Vernetzungsmittel kalt mischt. Die Lacke sind besonders für die Elektrotauchlackierung von Metallen geeignet und geben z. B. nach dem Einbrennen von 10 Minuten bis 1 Stunde bei 130 bis 240°C glatte, harte Filme mit guter Elastizität.

40 45 50 Die Filme können bei Temperaturen bis zu etwa 35°C abgeschieden werden bei Abscheidespannungen von 100 bis 400 Volt für eine Trockenfilmstärke von 10 bis 40 µm. Harzviskosität, Festkörper, Lösungsmittelgehalt, Abscheidetemperatur und -zeit sowie Spannung werden so gewählt, daß die gewünschte Schichtstärke auf dem Blech nach dem Abspülen und Einbrennen erhalten wird.

#### Vergleichsbeispiel

55 273 g einer Kokosvorlauffettsäure (Säurezahl 375) und 615 g Neopentylglykol werden in einem 2-Liter-Kolben mit Rührung und Kolonne eingefüllt und unter Inertgas so langsam auf 200°C geheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 102°C nicht überschreitet. Bei einer Säurezahl von 7,5 bis 8 wird auf 180°C gekühlt, 72 g Adipinsäure und 540 g Trimellithsäureanhydrid zugegeben. Es wird langsam auf 180°C geheizt und nach Erreichen einer Säurezahl von ca. 55 mit Butylglykol und Butanol (9 : 1) auf 80% Festkörper verdünnt.

60 Endwerte:

65 Säurezahl : 53,2 mg KOH/g Festharz  
 Viskosität : 1130 mPas. gemessen bei 25°C nach Verdünnen auf 50% mit Butylglykol  
 Festkörper : 78,8 Gew.-% gemessen durch 15 Min. langes Erwärmen auf 185°C im Umlufttrockenschrank  
 Patton'sche Alkydkonstante:  $K = 0,98$   
 OH-Zahl berechnet :  $\bar{M} = 27$  mg KOH/g Festharz

203 g Harzösung werden mit 40 g Resimene 765 von der Firma Monsanto gemischt und auf eine 10%ige wäßrige Lösung unter Zugabe von 16 g Diisopropanolamin verdünnt. Abscheidungsergebnisse siehe Tabelle 1.

Zur Altersprüfung wird das Bad ohne elektrische Belastung 4 bis 8 Wochen gerührt und von Zeit zu Zeit zinkphosphatierte Eilede abgeschieden. Nach etwa 4 Wochen zeigt sich eine verstärkte Kochneigung bei wolkenartiger Verfärbung, die besonders bei hellen Pigmentierungen ins Auge fällt. Die Oberfläche zeigt unregelmäßige Schichtstufen und wird rauh.

5

#### Herstellungsbeispiel A

654 g Neopentylglykol und 136 g Trimethylolpropan werden in einem 2 Liter-Kolben mit Rührer und Kolonne aufgeschmolzen.

10

Danach werden 271 g Isophthalsäure und 125 g Trimellithsäureanhydrid zugegeben. Unter Inertgas wird so auf 210°C geheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 102°C nicht überschreitet. Bei einer Säurezahl von 12 wird auf 150°C gekühlt. Anschließend wird ein Gemisch von 536 g Isodekanol und 778 g Trimellithsäureanhydrid zugegeben. Es wird auf 180°C geheizt und nach Erreichen einer Säurezahl von etwa 50 mit Butylglykol auf einen Festkörper von etwa 80 Gew.-% verdünnt.

15

Patton'sche Alkydkonstante:	$K = 0.98$
Säurezahl:	47 mg KOH/g Festharz
OH-Zahl berechnet:	90 mg KOH/g Festharz
Viskosität:	661 mPas, gemessen bei 25°C nach Verdünnen auf 50 Gew.-% mit Butylglykol
Festkörper:	81,9 Gew.-%, gemessen durch 15 Min. langes Erwärmen auf 185°C im Umluft-Trockenschränk

20

#### Herstellungsbeispiel B

670 g Neopentylglykol und 367 g dimerisierte Fettsäure werden in einem 4-Liter-Kolben mit Rührer und Kolonne aufgeschmolzen. Danach werden 219 g Isophthalsäure und 230 g Trimellithsäureanhydrid zugegeben. Unter Inertgas wird so auf 210°C geheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 102°C nicht überschreitet. Bei einer Säurezahl von 14 wird auf 150°C gekühlt. Anschließend werden kurz nacheinander 355 g Triisodekanol, 202 g Di-(2-äthylhexyl)amin und 476 g Trimellithsäureanhydrid zugegeben. Es wird auf 180°C geheizt und nach Erreichen einer Säurezahl von etwa 45 mit Butylglykol und sekundärem Butanol im Verhältnis 1 : 4 auf etwa 75 Gew.-% verdünnt.

30

35

Patton'sche Alkydkonstante:	$K = 0.98$
Säurezahl:	43 mg KOH/g Festharz
Hydroxyl-Zahl (berechnet):	60 mg KOH/g Festharz
Viskosität:	672 mPas, gemessen bei 25°C nach Verdünnen auf 50 Gew.-% mit Butylglykol
Festkörper:	72,4 Gew.-%, gemessen durch 15 Min. langes Erwärmen auf 185°C im Umluft-Trockenschränk

40

45

#### Herstellungsbeispiel C

Herstellungsverfahren wie im Herstellungsbeispiel A, aber unter Verwendung folgender Rohstoffmengen:

570 g Neopentylglykol
118 g Trimethylolpropan
236 g Isophthalsäure
109 g Trimellithsäureanhydrid

50

Diese Komponenten werden verestert bis zur Säurezahl 15. Dann werden zugesetzt:

787 g technischer Linolätkohl mit einer Jodzahl von 150 bis 170 und
678 g Trimellithsäureanhydrid

55

Es wird auf 180°C geheizt und nach Erreichen einer Säurezahl von etwa 45 mit Butylglykol und sekundärem Butanol im Verhältnis 1 : 4 auf einen Festkörper von etwa 75 Gew.-% verdünnt.

60

Patton'sche Alkydkonstante:	$K = 0.98$
Säurezahl:	44 mg KOH/g Festharz
Hydroxyl-Zahl (berechnet):	82 mg KOH/g Festharz
Viskosität:	982 mPas, gemessen bei 25°C nach Verdünnen auf 50 Gew.-% mit Butylglykol
Festkörper:	71,8 Gew.-%, gemessen durch 40 Min. langes Erwärmen auf 180°C im Umluft-Trockenschränk

65

Herselungsbispiel DOH-gruppenhaltiger Epiklorid

5 10 kg technisches Xylol werden mit 200 g Tripropylphosphin auf 120 bis 130°C erwärmt, und 785 kg eines Polyglycidyläthers auf Basis Bisphenol A mit einem Epoxidgruppengehalt von 92% werden allmählich zugegeben. Nach vollständigem Aufschmelzen werden 115 kg Dimethylpropionsäure zugegeben. Bei Temperaturen von 175 bis 185°C wird das Reaktionswasser abgezogen. Unter Vakuum wird das organische Lösungsmittel abdestilliert. Dann wird auf etwa 130°C abgekühlt. Mit Butylglykol wird auf etwa 70 Gew.-% verdünnt.

10 Säurezahl: 73 mg KOH/g Festkörner  
 Viskosität: 1900 mPas, gemessen bei 25°C nach Verdünnen auf 50 Gew.-% mit Butylglykol  
 Festkörper: 71,6 Gew.-%, gemessen durch 40 Min. langes Erwärmen auf 180°C im Umluft-Trockenschrank

Herselungsbispiel EOH-gruppenhaltiges Acrylat

20 In 667 g sekundärem Butanol werden bei etwa 20°C in drei Stunden ein Gemisch von 636 g  $\alpha$ -Burylacrylat, 344 g Hydroxyläthylacrylat und 10 g Bis- $\alpha$ -burylcarbamid zugegeben und anschließend in vier Stunden unter Zusatz von 2 mal je 3 ml Tertiär-Buropersenoat auspolymerisiert.

Festkörper: 59,2 Gew.-%, gemessen durch 40 Min. langes Erwärmen auf 180°C im Umluft-Trockenschrank

Herselungsbispiel FVerkettetes Polyisocyanat

30 2778 g biurethatisches Trimellitimidisocyanat (Desmodur N der Fz. Bayer AG) werden auf 80°C aufgewärmt und 2070 g  $\epsilon$ -Caprolactam in drei Stunden so langsam zugegeben, daß die Reaktionstemperatur 100°C nicht übersteigt. Danach wird solange bei dieser Temperatur gehalten, bis die NCO-Zahl unter 0,3% abgesunken ist. Man verdünnt mit technischem Xylol auf einen Festkörper von 30 Gew.-%.

Herselungsbispiel GVerkettetes Polyisocyanat

40 42,9 kg Isophorondiisocyanat werden auf 80°C aufgewärmt. Dann werden 37,8 kg  $\epsilon$ -Caprolactam in drei Stunden so langsam zugegeben, daß die Reaktionstemperatur von 100°C nicht überschritten wird. Danach wird solange bei dieser Temperatur gehalten, bis die NCO-Zahl unter 0,1% abgesunken ist. Man verdünnt mit Butylglykol auf 80 Gew.-%.

Herselungsbispiel HHydroxygruppenhaltiger Polyester

50 769,6 g Neopentylglykol, 358 g Trimellitsäureanhydrid und 1228,4 g Isopropylsäure werden in einem 2-Liter-Kolben mit Rührer und unter Inertgas so langsam auf 170°C geheizt, daß die Kolonnenkollektoren auf 102°C nicht überschreiten. Bei einer Säurezahl von ca. 15 wird die Kolonne abgesetzt und bei 200°C ab einer Säurezahl von etwa 10 unter Vakuum getrocknet. Bis eine Säurezahl von etwa 5 erreicht ist.

Endwert:

55 Säurezahl = 5,5  
 Viskosität = 345 mPas (nach Verdünnen auf 50% mit Butylglykol)

Trimellitsäure-Additiv

60 595,2 Trimellitsäureanhydrid werden in einem 2-Liter-Kolben aufgeschmolzen (ca. 160°C) und danach werden 403 g Ethyhexanol und 1 ml Dimethylamin zu Gemisch langsam zugegeben.

Umsetzung des hydroxygruppenhaltigen Polyesters mit dem Trimellitsäure-Additiv

65 1000 g OH-Polyester und 386,4 g Trimellitsäure-Additiv werden in einer 2-Liter-Kolben eingesetzt und bei Temperaturen von 160 bis 175°C bis auf eine Säurezahl von 50 geheizt. Anschließend nach Abkühlen auf ca. 100°C wurde mit 455 g Butylglykol und sekundärem Butanol im Verhältnis 1 : 4 auf 75 Gew.-% verdünnt.

Beispiel 1

195 g der nach Herstellungsbeispiel A erhaltenen Harz-Lösung werden mit 40 g Resimene 765 (handelsübliches Melaminharz) gemischt und auf eine 10%ige wäßrige Lösung unter Zugabe von 16 g Diisopropanolamin verdünnt. Abscheideergebnisse siehe Tabelle 1. 5

Beispiel 2

195 g der nach Herstellungsbeispiel A erhaltenen Harz-Lösung werden mit 40 g eines niedrigmolekularen Methylolphenolätherharzes gemischt und unter Zugabe von 16 g Diisopropanolamin auf eine 10%ige wäßrige Lösung mit Wasser verdünnt. Abscheideergebnisse siehe Tabelle 1. 10

Beispiel 3

276 g des nach Herstellungsbeispiel B erhaltenen carboxylgruppenhaltigen Polyesters werden unter Zugabe von 16 g Diisopropanolamin und 0,1 g Hydrochinon auf eine 10%ige wäßrige Lösung mit Wasser verdünnt. Abscheidungsergebnisse siehe Tabelle 1. 15

Beispiel 4

221 g des gemäß Herstellungsbeispiel B erhaltenen carboxylgruppenhaltigen Polyesters werden mit 26,7 g eines mit Butanol verätherten Phenolresol auf Basis Bisphenol A, 75%ig in Isopropanol gelöst und 27,9 g des gemäß Herstellungsbeispiel D erhaltenen OH-gruppenhaltigen Epikoteesters gemischt und unter Zusatz von 16 g Diisopropanolamin und 0,1 g Hydrochinon auf eine etwa 10%ige wäßrige Lösung mit Wasser verdünnt. Abscheidungsergebnisse siehe Tabelle 1. 20 25

Beispiel 5

221 g des gemäß Herstellungsbeispiel B hergestellten carboxylgruppenhaltigen Polyesters werden mit 20,4 g eines mischverätherten Hexamethylolmelamins und 33,8 g des in Herstellungsbeispiel E beschriebenen OH-gruppenhaltigen Acrylatharzes gemischt und unter Zugabe von 16 g Diisopropanolamin und 0,1 g Hydrochinon auf eine 10%ige wäßrige Lösung mit Wasser verdünnt. Abscheidungsergebnisse siehe Tabelle 1. 30

Beispiel 6

278 g des in Herstellungsbeispiel C beschriebenen carboxylgruppenhaltigen Polyesters werden unter Zugabe von 16 g Diisopropanolamin auf eine 10%ige wäßrige Lösung mit Wasser verdünnt. Abscheidungsergebnisse siehe Tabelle 1. 35

Beispiel 7

223 g des gemäß Herstellungsbeispiel C hergestellten carboxylgruppenhaltigen Polyesters werden mit 26,7 g eines butanolverätherten Phenolresols auf Basis Bisphenol A, 75%ig in Isopropanol gelöst und 27,9 g des in Herstellungsbeispiel D beschriebenen OH-gruppenhaltigen Epikoteesters gemischt und unter Zusatz von 16 g Diisopropanolamin auf eine 10%ige wäßrige Lösung mit Wasser verdünnt. Abscheidungsergebnisse siehe Tabelle 1. 40 45

Beispiel 8

221 g Grundharz nach Herstellungsbeispiel B werden mit 28 g des in Herstellungsbeispiel D beschriebenen OH-gruppenhaltigen Epikoteesters und 22,2 g des verkappten Polyisocyanats nach Herstellungsbeispiel F gemischt. Nach Zusatz von 16 g Diisopropanolamin wird auf etwa 10 Gew.-% mit Wasser langsam verdünnt. Abscheidungsergebnisse siehe Tabelle 1. 50

Beispiel 9

221 g Grundharz nach Herstellungsbeispiel B werden mit 33,8 g des in Herstellungsbeispiel E beschriebenen OH-gruppenhaltigen Acrylatharzes und 22,2 g des in Herstellungsbeispiel F beschriebenen verkappten Polyisocyanats gemischt. Nach Zusatz von 16 g Diisopropanolamin wird auf etwa 10 Gew.-% mit Wasser langsam verdünnt. Dann wird noch 24 Stunden gerührt. Abscheidungsergebnisse siehe Tabelle 1. 55 60

Beispiel 10

237 g des nach Herstellungsbeispiel C erhaltenen Polyesters werden mit 41,8 g des nach Herstellungsbeispiel G erhaltenen verkappten Polyisocyanats vermischt. Nach Zusatz von 16 g Diisopropanolamin wird auf etwa 10 Gew.-% mit Wasser langsam verdünnt. Die Abscheidung erfolgt nach 24ständigem Rühren. Abscheidungsergebnisse siehe Tabelle 1. 65

DE 28 24 418 C2

Beispiel 11

5 358,1 g Grundharz nach Herstellungsbeispiel H werden mit 96,8 g eines mischveretherten Hexamethylolmelamins gemischt und unter Zugabe von 52,7 g einer 50%igen Diisopropanolamin-Mischung mit Wasser und 2492 g vollentsalztem Wasser verdünnt.

Badwerte:

10 Festkörper: 10,4 Gew.-% (25 min 180°C)  
pH-Werte = 7,35  
MEQ-Werte = 60,9  
Badleitfähigkeit: 1049  $\mu\text{Scm}^{-1}$

15 Es wurde 2 Minuten bei 25°C unter Anlegen einer Spannung von 160 Volt ein glatter Film abgeschieden mit einer Schichtdicke von 24,8  $\mu\text{m}$ . Die mit Wasser abgespülte Platte wurde 25 min bei 180°C eingebrannt. Pendelhärte: 192 Sek (nach König) MEK-Rub-Test größer als 100.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 28 24 418 C2

Tabelle 1

	Vergleichsversuch	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
<b>pH-Wert</b>	7.4	7.1	7.3	8.2	8.6
<b>Leitfähigkeit</b>	830 $\mu\text{S}\text{cm}^{-1}$	700 $\mu\text{S}\text{cm}^{-1}$	850 $\mu\text{S}\text{cm}^{-1}$	880 $\mu\text{S}\text{cm}^{-1}$	800 $\mu\text{S}\text{cm}^{-1}$
<b>MEQ-Wert</b>	58	60	60	55	54
<b>Abscheidbedingungen</b>	2 Min. 30°C				
<b>Abscheidespansnung für 25 <math>\mu\text{m}</math></b>	120 Volt	210 Volt	330 Volt	200 Volt	105 Volt
<b>Einbrenntemperatur</b>	25 Min. 175°				
<b>Pendelhärte (DIN 53 157)</b>	165"/170"	75"/80"	133"/136"	59"/71"	98"/101"
<b>5 mm</b>	5 mm	4.2 mm	8.2 mm	9.4 mm	8.8 mm
<b>Oberfläche nach Alterung</b>	nicht i.O.	glatt i.O.	glatt i.O.	glatt i.O.	glatt i.O.
<b>Bleigprobe</b>	bedingt i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.
<b>Absetzneigung</b>	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.
<b>Salzsprühtest (DIN 50 021)</b>	nach 168 Std.	nach 240 Std. auf Bonder 125	nach 240 Std.	nach 168 Std.	nach 168 Std.
<b>Unterwanderung am Schnitt</b>	17-22 mm	13-17 mm	8-13 mm	6-8 mm	11-17 mm

i.O. = in Ordnung

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10
<b>pH-Wert</b>	8.3	7.9	7.8	8.5	8.5	8.0
<b>Leitfähigkeit</b>	835 $\mu\text{S}\text{cm}^{-1}$	720 $\mu\text{S}\text{cm}^{-1}$	720 $\mu\text{S}\text{cm}^{-1}$	830 $\mu\text{S}\text{cm}^{-1}$	740 $\mu\text{S}\text{cm}^{-1}$	720 $\mu\text{S}\text{cm}^{-1}$
<b>MEQ-Wert</b>	5.5	54	57	58	54	53
<b>Abscheidetemperaturen</b>	2 Min. 30°C					
<b>Abscheidespannung (für 25 <math>\mu\text{m}</math>)</b>	220 Volt	90 Volt	130 Volt	200 Volt	140 Volt	100 Volt
<b>Einbrenntemperatur</b>	25 Min. 175°	25 Min. 175°	25 Min. 175°	25 Min. 175°	25 Min. 190°	25 Min. 175°
<b>Pendelhärte (DIN 53 157)</b>	85"/84"	165"/185"	196"/186"	115"/120"	76"/77"	210"/155"
<b>Krichsen-Tieflung (DIN 53 156)</b>	6.9 mm	8.2 mm	9.0 mm	9.3 mm	9.9 mm	8.1 mm
<b>Oberfläche nach Alterung</b>	glatt i.O.					
<b>Bleigefühe</b>	bedingt i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.
<b>Absetzungseigung</b>	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.
<b>Salzprüfung (DIN 50 021)</b>						
<b>Unterwanderung am Schnitt</b>	4-6 mm	8-11 mm	5-9 mm	4.5-7 mm	5.5-8 mm	8.5-12 mm

i.O. " in Ordnung

## Patentansprüche

1. Carboxylgruppenhaltiger Polyester mit einer Säurezahl von 30 bis 150, einer Hydroxylzahl von 20 bis 150 und einer Patton'schen Alkydkonstante von 0,9 bis 1,2, erhältlich durch Umsetzung von  
 a) zwei- und/oder mehrwertigen aliphatischen und/oder cycloaliphatischen gesättigten Alkoholen, 5  
 b) aliphatischen aromatischen und/oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren, und  
 c) 0 bis 50 Mol-% von drei- und/oder mehrbasischen cyclischen Carbonsäuren, zu einem OH-gruppenhaltigen Polyester und dessen weitere Umsetzung mit 50 bis 100 Mol-% der drei- oder mehrbasischen cyclischen Carbonsäuren und einem Monoalkohol und/oder einem sekundären Amin, oder dessen weitere Umsetzung mit 50 bis 100 Mol-% eines Vorkondensates aus drei- oder mehrbasischen cyclischen Carbonsäuren und einem Monoalkohol und/oder einem sekundären Amin, so daß mindestens eine Carboxylgruppe, jedoch nicht alle Carboxylgruppen des gleichen Säuremoleküls mit aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Monoalkoholen mit 3 bis 20 C-Atomen und/oder sekundären Aminen mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen teilkondensiert sind. 10

2. Polyester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwei- und/oder mehrwertige aliphatische und/oder cycloaliphatische gesättigte Alkohole solche sind, die sterisch behinderte primäre und/oder sekundäre Alkoholgruppen enthalten. 15

3. Polyester nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er 0,3 bis 3,0, vorzugsweise 0,5 bis 2,5 Milläquivalente aliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren pro Gramm Harz einkondensiert enthält. 20

4. Polyester nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er aliphatische gesättigte Dicarbonsäuren in einer Menge von bis zu 20, vorzugsweise bis zu 10 Mol-%, bezogen auf die Gesamt-Summe der Molzahlen aller Carbonsäuren, einkondensiert enthält, vorzugsweise Adipinsäure und/oder dimerisierte ungesättigte Fettsäuren. 25

5. Polyester nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß er als aromatische und/oder cycloaliphatische Dicarbonsäure einkondensiert enthält monocyclische Dicarbonsäuren, die vorzugsweise kein intramolekulares Anhydrid bilden. 30

8. Polyester nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß er als drei- oder mehrbasische cyclische Carbonsäuren monocyclische, insbesondere Benzol-Carbonsäuren, die vorzugsweise mindestens zwei Carboxylgruppen in Orthostellung zueinander enthalten, vorzugsweise Trimellithsäure(anhydrid), einkondensiert enthält. 35

7. Polyester nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Säurezahl von 35 bis 100, vorzugsweise 40 bis 60 aufweist. 40

8. Polyester nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Viskosität, gemessen in 50%iger Lösung in Butylglykol bei 25°C. von 200 bis 3000, vorzugsweise 300 bis 1500 mPas aufweist. 45

9. Polyester nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Hydroxylzahl von 30 bis 90 aufweist. 50

10. Polyester nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Patton'sche Alkydkonstante von 0,93 bis 1,05, bevorzugt von 0,94 bis 1,00, aufweist. 55

11. Verfahren zur Herstellung der carboxylgruppenhaltigen Polyester nach einem der Ansprüche 1 bis 10 durch Polykondensation von  
 a) zwei- und/oder mehrwertigen aliphatischen und/oder cycloaliphatischen gesättigten Alkoholen, 60  
 b) aliphatischen, aromatischen und/oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren, und  
 c) drei- oder mehrbasischen cyclischen Carbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst die Komponenten a) und b) und 0 bis 50 Mol-% der Komponente c) zu einem OH-gruppenhaltigen Polyester umsetzt und diese mit 50 bis 100 Mol-% der drei- oder mehrbasischen cyclischen Carbonsäuren und einem Monoalkohol und/oder sekundären Amin oder dem Reaktionsprodukt aus Komponente c) und einem Monoalkohol und/oder einem sekundären Amin so umsetzt, daß mindestens eine Carboxylgruppe, jedoch nicht alle Carboxylgruppen des gleichen Säuremoleküls mit aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Monoalkoholen mit 3 bis 20 C-Atomen und/oder sekundären Aminen mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen teilkondensiert sind. 65

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die zwei- und/oder mehrwertigen aliphatischen und/oder cycloaliphatischen gesättigten Alkohole sterisch behinderte primäre und/oder sekundäre Alkoholgruppen enthalten. 70

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß 0,3 bis 3,0, vorzugsweise 0,5 bis 2,5 Milläquivalente aliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren pro Gramm Harz einkondensiert werden. 75

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß er aliphatische gesättigte Dicarbonsäuren in einer Menge von bis zu 20, vorzugsweise bis zu 10 Mol-%, bezogen auf die Gesamt-Summe der Molzahlen aller Carbonsäuren, einkondensiert enthält, vorzugsweise Adipinsäure und/oder dimerisierte ungesättigte Fettsäuren. 80

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als aromatische und/oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren monocyclische Dicarbonsäuren, die vorzugsweise kein intramolekulares Anhydrid bilden, verwendet. 85

16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man drei- oder mehrbasische cyclische Carbonsäuren monocyclische, insbesondere Benzol-Carbonsäuren, die vorzugsweise mindestens zwei Carboxylgruppen in Orthostellung zueinander enthalten, vorzugsweise Trimel-

lithsäure(anhydrid) einkondensiert entsteht.

17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Säurezahl von 35 bis 100, vorzugsweise 40 bis 60 aufweist.

18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Viskosität, gemessen in 50%iger Lösung in Butylglykol bei 25°C, von 300 bis 3000, vorzugsweise 300 bis 1500 mPas aufweist.

19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Hydroxyzahl von 30 bis 90 aufweist.

20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Patton'sche Alkydkonstante von 0,93 bis 1,05, bevorzugt von 0,94 bis 1,00 aufweist.

21. Verwendung der carboxylgruppenhaltigen Polyester nach einem der Ansprüche 1 bis 10 für wässrige Überzugsmittel, insbesondere für die Elektro-Tasch-Lackierung.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65